Iranian Journal of
Crystallography
and Mineralogy

مقاله پژوهشی

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران
سال سی و دوم، شمارهٔ چهارم، زمستان ۱۴۰۳، از صفحهٔ ۸۲۱ تا ۸۲۸

اثر مقدار حلال بر ساخت NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با استفاده از چارچوب فلزی-آلی ZIF-67

فاطمه شکفته [۱،۲]، هادی عربی* [۱،۲]، شعبان‌رضا قربانی [۲]، نسرین آزاد [۱،۳]

۱- آزمایشگاه تحقیقاتی انرژی‌های تجدیدپذیر، مغناطیس و نانوفناوری، گروه فیزیک دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۲- گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد، ایران.
۳ - شرکت آتی کاوان انرژی پارت، شهرک صنعتی فناوری‌های برتر، مشهد، ایران.

(دریافت مقاله: ۱۴۰۳/۳/۱، نسخه نهایی: ۱۴۰۳/۴/۲۷)

چکیده: در این پژوهش، دو بلور NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با افزودن عناصر نیکل و منیزیم به چارچوب فلزی-آلی ایمیدازولات زئولیتی ZIF-67، به روش حلال‌گرمایی در دمای اتاق و با مقادیر مختلف ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتر از حلال متانول تهیه شدند. اثر مقدار حلال بر ساختار، اندازه ذره و ریخت‌شناسی نمونه‌ها با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی بررسی شد. تحلیل پراش پرتو ایکس نشان داد که با افزایش مقدار حلال از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌لیتر، شدت قلّه‌ها کاهش و با ۱۵۰ میلی‌لیتر، شدت قلّه‌ها افزایش می‌یابد. این روند ناشی از تغییر در بلورینگی ذرات به علت رقیق شدن محیط واکنش از یک سو و افزایش سرعت هسته‌زایی از سوی دیگر است. بر پایه تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) از نمونه‌های NiCo-ZIF تهیه شده ۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتر با حلال، میانگین اندازه ذرات به ترتیب از ۸۴۵ به ۵۵۰ و ۳۹۱ نانومتر کاهش می‌یابد. این رفتار کاهشی برای نمونه‌های MgCo-ZIF با مقادیر ۶۵۶، ۴۱۱ و ۲۹۹ نانومتر به دست آمد. علت این امر، افزایش تعداد مکان‌های فعال در مرحله هسته‌زایی بلور است. نتایج طیف-سنجی های پراکندگی انرژی بلوری پرتوی X (EDX) و تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) نشان داد که قابلیت اتصال متفاوت یون‌های فلزی Co^{2+}، Ni^{2+} و Mg^{2+} به لیگاند آلی، باعث تفاوت مقدار این عناصر در نمونه‌ها می‌شود. نتیجه این پژوهش نشان می‌دهد که مقدار حلال یکی از عوامل مهم در ساخت بلورهای ZIF است که کنترل آن می‌تواند به دستیابی به ذرات با اندازه و ریخت‌شناسی مطلوب کمک کند.

واژه‌های کلیدی: *چارچوب‌های فلزی-آلی؛ چارچوب‌های ایمیدازولات زئولیتی؛ ZIF-67؛ مقدار حلال؛ اندازه ذره؛ ریخت‌شناسی.*

مقدمه

چارچوب‌های فلزی-آلی (MOF) مواد بلوری متخلخلی هستند که از اتصال خوشه‌ها یا یون‌های فلزی با لیگاندهای آلی تشکیل می‌شوند از آنجا که این ترکیب‌ها دارای سطح ویژه بالا، تخلخل زیاد با منافذی یکنواخت هستند، در حوزه‌های مختلفی از جمله جذب CO_2، جذب/جداسازی هیدروکربن، ذخیره‌سازی انرژی، مغناطیس، دارورسانی، کاتالیزورها و حسگرها کاربرد دارند [۱]. چارچوب‌های زئولیت ایمیدازول (ZIF)، زیرگروهی از خانواده چارچوب‌های فلزی-آلی هستند که افزون بر مزایای ترکیب‌های MOF، مقاومت گرمایی و شیمیایی بالایی دارند [۲]. یکی از ترکیب های این زیرگروه، چارچوب زئولیت ایمیدازول-۶۷ (ZIF-67 یا Co-ZIF) با فرمول شیمیایی $Co(C_4N_2H_5)_2$ است که از اتصال یون‌های فلزی Co^{2+} به مولکول‌های آلی ۲-متیل ایمیدازول تشکیل می‌شود و دارای

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۵۱۳۸۸۰۵۵۸۰، پست الکترونیکی: arabi-h@um.ac.ir

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]

ساختاری با تقارن بلوری مکعبی و سطح ویژه بالا ($S_{BET}>$ $1700\ m^2g^{-1}$) و ریخت‌شناسی دوازده‌وجهی لوزی‌رخ است [۳]. از متداول‌ترین روش‌ها برای ساخت ترکیب های ZIF، روش گرمابی و حلال‌گرمایی هستند. تاکنون پژوهش‌هایی برای اثر عوامل مختلف از جمله غلظت فلز و لیگاند آلی، نوع حلال، دما و زمان واکنش بر ریخت‌شناسی و ساختار فراورده نهایی انجام شده است [۴]. در این پژوهش‌ها، هسته‌زایی و رشد بلورهای ZIF را با تغییر نسبت مولی یون‌های فلزی به لیگاند آلی [۵]، مقدار حلال [۶] و نیز سایر شرایط واکنش کنترل و بررسی کرده‌اند [۴]. برای مثال، کین و همکاران [۶]، بلورهای ZIF-67را با حلال آب و در دمای اتاق تهیه کرده و نشان دادند که وقتی محلول به مقدار ۰/۵، ۲ و ۴ برابر رقیق شود، میانگین اندازه ذرات از ۶۸۹ نانومتر به ۲/۷ و ۵/۲ میکرومتر و ریختار آنها از شکل تقریباً کروی به شکل دوازده وجهی لوزی رخ تغییر می‌کند. دلیل احتمالی پیشنهاد شده این است که کاهش غلظت واکنش‌دهنده‌ها می‌تواند سرعت واکنش هسته‌زایی را کاهش داده و رشد بلور را تسریع کند و در نتیجه منجر به بلورهای بزرگ‌تر با ریخت‌شناسی مشخص‌تر شود [۶]. همچنین هونگوی و همکاران [۷] با استفاده از حلال متانول، ماده ZIF-67 را تهیه کرده و نشان دادند که وقتی که مقدار این حلال آلی از ۲۵ میلی‌لیتر به ۱۰۰، ۲۰۰ و ۴۰۰ میلی‌لیتر افزایش - یابد، قطر ذرات از ۸۰۰ نانومتر به ۴۵۰ نانومتر کاهش می‌یابد که علت آن را پروتون‌زدایی بیشتر ۲- متیل ایمیدازول با افزایش مقدار حلال متانول و در نتیجه ایجاد مکان‌های فعال بیشتر بیان کردند که منجر به تبلور فراورده می‌شود. با این حال، تفاوت بین ذرات ساخته شده در ۴۰۰ میلی‌لیتر متانول با ذرات ساخته شده در ۲۰۰ میلی‌لیتر متانول مشخص نیست [۷].

افزون بر این، به منظور کنترل ویژگی‌های ZIF-67 و نیز به علت سمی بودن و هزینه بالای کبالت، می‌توان از کبالت با عناصر فلزی دیگر جایگزین نمود. برای جایگزینی عنصر فلزی دیگر در ساختار یک MOF، از یون‌های فلزی مختلف با ویژگی‌های مشابه، چون شعاع یونی، بار و اسیدیته لوئیس[۱] می‌توان استفاده نمود [۸]. تا کنون از عناصر نیکل [۹]، منگنز [۱۰]، مس [۱۱]، روی [۱۲] و منیزیم [۱۳] به عنوان جانشین جزئی عنصر اصلی کبالت در ساختار ZIF-67 استفاده شده است.

با توجه به مطالب بیان شده و اینکه تاکنون اثر مقدار حلال بر سایر ترکیب های ZIF-67 بررسی نشده است، در این پژوهش، با ساخت دو ترکیب متفاوت NiCo-ZIF و MgCo-ZIF، اثر این عامل بر ویژگی‌های هر دو ترکیب به طور جداگانه بررسی شده است. ساخت این دو ترکیب در این پژوهش با جایگزینی جزئی فلز نیکل و یا منیزیم با فلز کبالت در ساختار اصلی ZIF-67، به روش حلال‌گرمایی و با حلال متانول انجام شد. اثر مقدار حلال متانول بر ساختار، اندازه ذره و ریخت-شناسی مواد تهیه شده با روش‌های مختلف مشخصه‌یابی، شامل طیف‌سنجی پراش پرتوی ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) و طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) بررسی شد.

بخش تجربی

مواد اولیه

در این پژوهش، از مواد نیترات کبالت شش آبه ($Co(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات نیکل شش آبه ($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)، نیترات منیزیم شش آبه ($Mg(NO_3)_2.6H_2O$)، ۲-متیل ایمیدازول ($C_4H_6N_2$)، متانول (CH_3OH) و اتانول (C_2H_5OH) با خلوص بالا استفاده شدند.

ساخت NiCo-ZIF و MgCo-ZIF

بلورهای NiCo-ZIF(x) و MgCo-ZIF(x) که x نشان دهنده مقدار حلال متانول (۵۰، ۱۰۰ و ۱۵۰ میلی‌لیتر) است، به روش حلال‌گرمایی و در دمای اتاق ساخته شدند. مراحل ساخت این ترکیب ها به جز تفاوت در مقدار حلال، یکسان است. برای مثال برای تهیه NiCo-ZIF(50)، نخست ۱/۰ گرم نیترات کبالت شش آبه و ۰/۴۹ گرم نیترات نیکل شش آبه (به عنوان نمک‌های فلزی با نسبت مولی ۱ به ۲ و مجموع ۵ میلی‌مول) و ۱/۶۵ گرم (۲۰ میلی‌مول) ۲- متیل ایمیدازول به عنوان لیگاند آلی (با نسبت مولی نمک‌های فلزی به لیگاند آلی ۱ به ۴)، هر یک جداگانه در ۲۵ میلی‌لیتر متانول حل شدند. سپس، دو

1 -Lewis Acidity

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]

محلول با هم مخلوط شده و به مدت نیم ساعت هم زده شدند. آنگاه، محلول به دست آمده برای ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار داده شد تا ذرات مورد نظر تشکیل و ته‌نشین شوند. ذرات ته‌-نشین شده با اتانول سه بار شستشو و با دستگاه فرامرکزگریزی با دور ۶۵۰۰ rpm به مدت ۵ دقیقه جدا شدند و سرانجام برای خشک شدن در کوره ۶۰ درجه سانتیگراد برای ۱۲ ساعت گرمادهی شدند. ترکیب MgCo-ZIF(x) نیز به همین ساخته شد و تفاوت آن در استفاده از نیترات منیزیم شش آبه (به مقدار ۰٫۴۳ گرم) به جای نیترات نیکل شش آبه بود.

روش‌های مشخصه‌یابی

الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) با استفاده از پراش سنج مدل Explorer GNR با پرتوی $Cu_{k\alpha l}$ با طول موج ۱٫۵۴۰۵ Å و با آهنگ ۰٫۰۶°/min در گستره °۵۰-۵=2θ در آزمایشگاه مرکزی دانشگاه فردوسی مشهد برای بررسی ساختار نمونه‌ها تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و طیف‌های پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX) به منظور بررسی ریختار، توزیع ذرات و درصد عناصر تشکیل دهنده نمونه‌ها، با دستگاه مدل MIRA3 TESCAN در پژوهشکده بوعلی دانشگاه علوم پزشکی مشهد تهیه شدند. همچنین طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) با دستگاه FTIR-130-AVATARA در گستره cm^{-1} ۴۰۰۰-۴۰۰ در گروه شیمی دانشگاه فردوسی مشهد برای بررسی پیوندهای مولکولی موجود در نمونه‌ها ثبت شد.

بحث و بررسی

بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)

شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌های ساخته شده با مقادیر متفاوت حلال را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که همه قلّه‌های پراشی نمونه‌های دو فلزی MgCo-ZIF و NiCo-ZIF با قلّه‌های پراش مرجع [۵] همخوانی دارند و نبود قلّه اضافی در الگوهای پراش نشان می‌دهد که یون‌های فلزی Ni^{2+} یا Mg^{2+}، بدون تغییر در ساختار بلوری ZIF-67، جایگزین بخشی از یون‌های Co^{2+} شده‌اند [۱۳].

همچنین اندازه متوسط بلورک‌ها در هر یک از نمونه‌ها با رابطه شرر توسط نرم‌افزار High Score X’pert Plus محاسبه شد:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (۱)$$

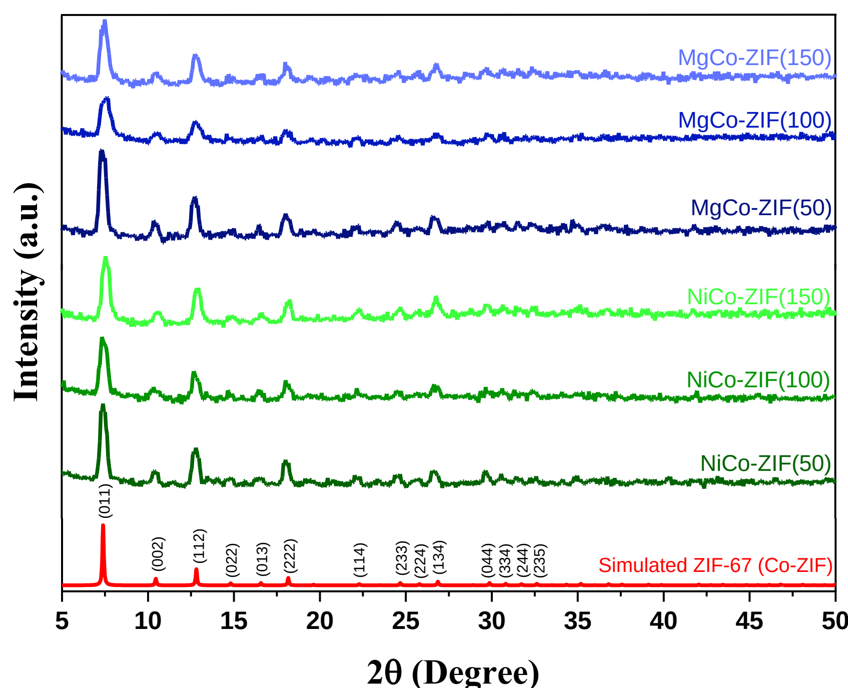
که که در آن D اندازه بلورک، k عامل شکل، λ طول موج پرتوی ایکس، β عرض قلّه در نصف بیشینه شدت و θ زاویه پراش است. درصد بلورینگی نسبی نیز با محاسبه نسبت مجموع مساحت (A) زیر چهار قلّه با بیشترین شدت در الگوی پراش نمونه‌های ساخته شده (یعنی قلّه‌های در 2θ برابر با ۷٫۴، ۱۰٫۴، ۱۲٫۷ و ۱۸ درجه) به مجموع مساحت (A_s) زیر قلّه‌های متناظر در منحنی استاندارد الگوی پراش پرتو ایکس با نرم‌افزار Origin Pro براساس رابطه زیر به دست آمد [۱۴]:

$$\text{درصد بلورینگی نسبی} = \frac{\Sigma A}{\Sigma A_s} \times 100 \quad (۲)$$

مقادیر به دست آمده در جدول ۱ آورده شده است. با بررسی الگوهای پراش پرتو ایکس نمونه‌های با مقادیر متفاوت حلال، و با توجه به جدول ۱، می‌توان تصدیق کرد که با افزایش مقدار حلال از ۵۰ به ۱۰۰ میلی‌لیتر، شدت قلّه‌ها برای هر دو نمونه MgCo-ZIF و NiCo-ZIF کاهش یافته است. با این حال با افزایش بیشتر حلال از ۱۰۰ به ۱۵۰ میلی‌لیتر، شدت قلّه‌ها دوباره افزایش یافته است. کاهش یا افزایش شدت قلّه‌ها ناشی از بلورینگی کمتر یا بیشتر ذرات است [۱۵] که با مقادیر به دست آمده در جدول ۱ نیز همخوانی دارد. علت همراه بودن افزایش حلال متانول با افزایش تعداد لیگاندهای آلی پروتون-زدایی شده بوده که در گزارش های دیگر نیز به این دلیل اشاره شده است [۷، ۱۴]. این افزایش تعداد لیگاندهای با بار منفی که برای تشکیل هسته‌های اولیه ضروری هستند، به احتمال بسیار باعث افزایش سرعت هسته‌زایی و تشکیل سریع ذرات و در نتیجه کاهش بلورینگی می‌شود. با این حال، با افزایش بیشتر مقدار حلال، این کاهش بلورینگی دیده نمی‌شود، زیرا با افزایش بیشتر حلال، افزون بر دلیل بیان شده، محیط واکنش نیز رقیق‌تر شده و غلظت موضعی واکنش دهنده‌ها کاهش می-یابد و در نتیجه غلظت لیگاندهای پروتون‌زدایی شده در حدی نیست که بلورینگی را کاهش دهد. از این رو، می‌توان گفت که این تغییر متفاوت شدت قلّه‌ها، به علت رقیق شدن محیط واکنش از یک سو و افزایش سرعت هسته‌زایی از سوی دیگر است.

جدول ۱ اندازه متوسط بلورک و درصد بلورینگی نمونه‌های ساخته شده.

نام ترکیب	اندازه بلورک [نانومتر]	درصد بلورینگی نسبی [٪]
NiCo-ZIF(50)	۱۹/۴	۵۴
NiCo-ZIF(100)	۱۶/۳	۴۲
NiCo-ZIF(150)	۱۶/۵	۵۰
MgCo-ZIF(50)	۱۸/۱	۵۶
MgCo-ZIF(100)	۱۴/۱	۴۹
MgCo-ZIF(150)	۱۶/۰	۵۴

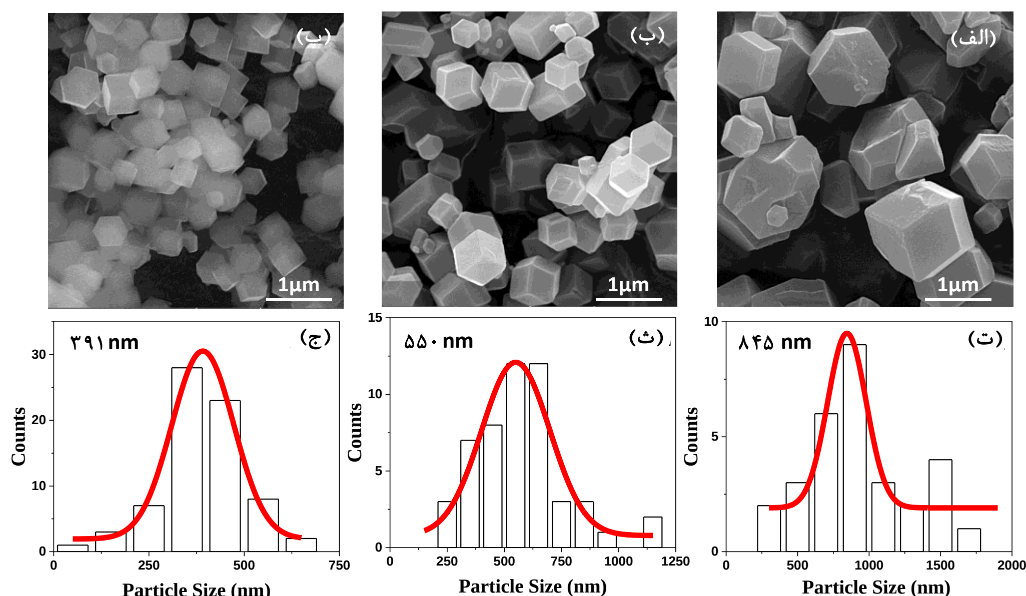


شکل ۱ مقایسه الگوهای پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه‌های MgCo-ZIF و NiCo-ZIF با مقدار حلال‌های مختلف، به همراه الگوی استاندارد ZIF-67 (Co-ZIF).

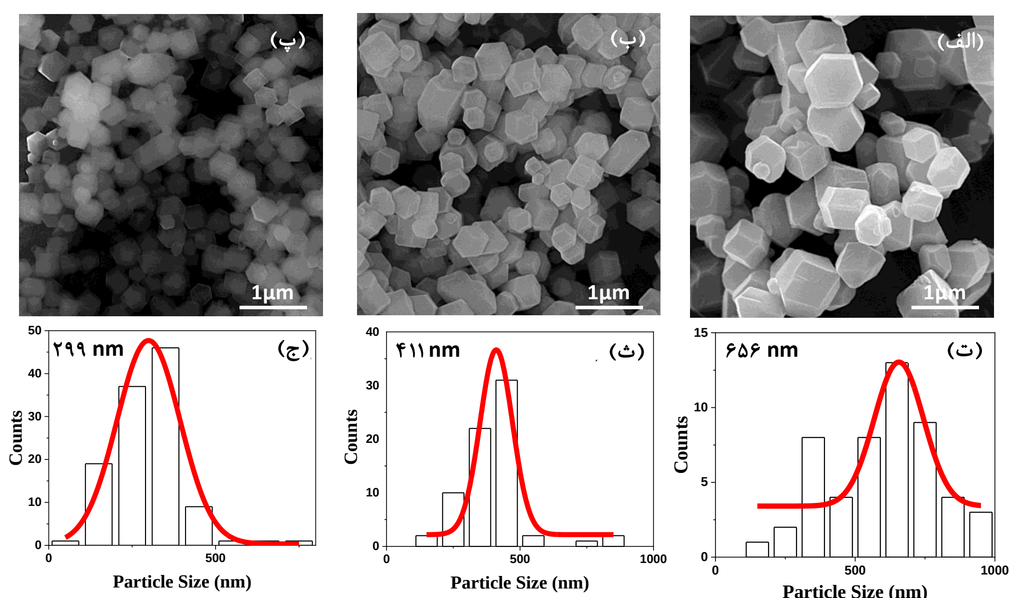
بررسی تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)

شکل‌های ۲ و ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی و توزیع اندازه ذرات نمونه‌های NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با مقدار حلال‌های متفاوت را نشان می‌دهند. نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات با نرم‌افزار ImageJ و براساس میانگین‌گیری بر بیش از ۳۰ ذره در هر نمونه رسم شده است. چنان که دیده می‌شود، ذرات به دست آمده دارای شکل هندسی دوازده وجهی لوزی رخ هستند که ریخت‌شناسی متداول چارچوب فلزی-آلی ZIF-67(Co-ZIF) است. همچنین دیده می‌شود که با افزایش مقدار حلال، ذرات کوچکتر و با شکل هندسی کامل‌تر به دست آمده‌اند. این تغییر در اندازه متوسط ذرات و رسیدن به تبلور کامل توسط هونگوی و همکاران نیز گزارش شده است [۷]. کوچکتر شدن اندازه ذرات می‌تواند به دلیل افزایش تعداد لیگاندهای پروتون‌زدایی شده و در نتیجه ایجاد مکان‌های فعال بیشتر برای تشکیل ذرات باشد [۷]. به بیان دیگر، هر چه تعداد لیگاندهای آماده اتصال به یون‌های فلزی بیشتر باشد، احتمال تشکیل بلورهای کوچک به جای رشد بلورهای موجود بیشتر است. علت ریخت-شناسی کامل‌تر و نچسبیدن ذرات ناکامل به هم نیز می‌تواند رقیق‌تر شدن محیط واکنش با افزایش مقدار حلال باشد.

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]



شکل ۲ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات نمونه‌های NiCo-ZIF با مقدار حلال‌های متفاوت: (الف و ت) NiCo-ZIF(50)، (ب و ث) NiCo-ZIF(100)، (پ و ج) NiCo-ZIF(150).



شکل ۳ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) و نمودار ستونی توزیع اندازه ذرات نمونه‌های MgCo-ZIF با مقدار حلال‌های متفاوت: (الف و ت) MgCo-ZIF(50)، (ب و ث) MgCo-ZIF(100)، (پ و ج) MgCo-ZIF(150).

بررسی طیف‌های پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDX)

برای بررسی عناصر موجود در نمونه‌ها از طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس استفاده شد. طیف‌های دو نمونه MgCo-ZIF(150) و NiCo-ZIF(150) در شکل ۴ آورده شده‌اند که چنان که انتظار می‌رفت وجود عنصر منیزیم (Mg) در ساختار ترکیب MgCo-ZIF و عنصر نیکل (Ni) در ساختار NiCo-ZIF را تایید می‌کنند [۱۶]. البته، مقدار این عناصر در ترکیب، نسبت به مقدار عنصر اصلی کبالت (Co)، کم است که علت این امر تفاوت در قابلیت این عناصر برای اتصال به لیگاند آلی است [۱۲]. به بیان دیگر، یون‌های کبالت در رقابت برای اتصال به لیگاند آلی، از یون‌های منیزیم و یا نیکل پیشی گرفته و امکان اتصال آن دو را محدود می‌کنند. این همخوانی نداشتن نسبت مولی مواد اولیه استفاده شده در زمان ساخت با نسبت

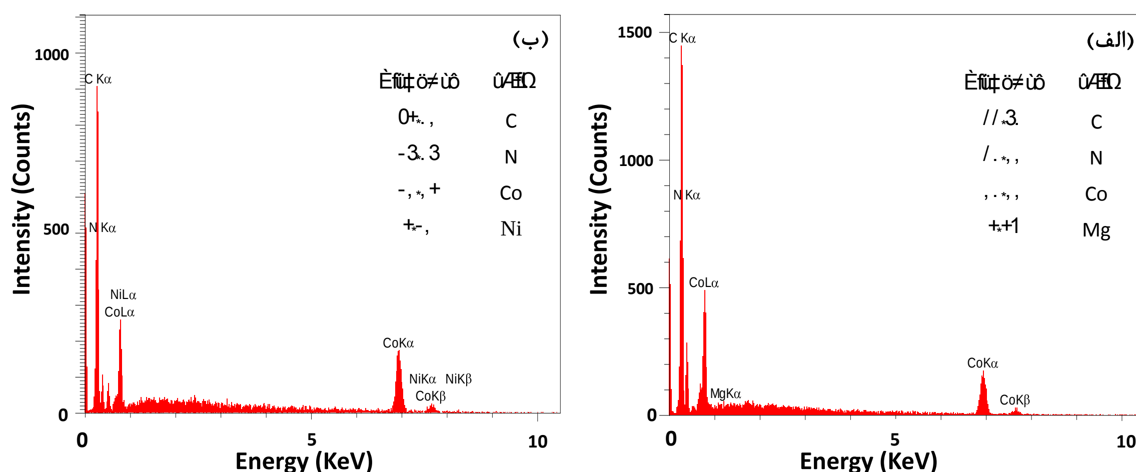
[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]

اتمی به دست آمده از نتایج EDX ماده نهایی، توسط ونگ و همکاران نیز گزارش شده است [۱۳]. از این رو، روش دیگری نیز برای ساخت چارچوب‌های چند فلزی-آلی به نام روش تبادل یون فلزی پس‌ساخت ارائه شده است. در این روش، نخست ترکیب MOF اصلی تهیه شده و سپس با پراکنده نمودن آن در حلال تازه، عنصر فلزی دوم به آن محلول اضافه می‌شود. احتمال می‌رود که این روش بتواند مشکل عدم همخوانی را در برخی موارد رفع کند [۱۷].

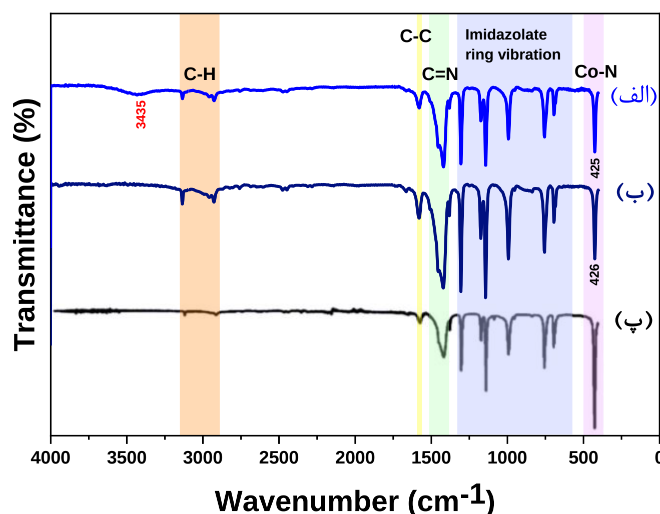
بررسی طیف‌های تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه فروسرخ به منظور تأیید حضور گروه‌های عاملی و بررسی اثر مقدار حلال بر نتایج آن، برای نمونه‌های MgCo-ZIF(50) و MgCo-ZIF(100) انجام شد.

مدهای ارتعاشی و قلّه‌های FTIR هر نمونه در شکل ۵ دیده می‌شود که با نتایج گزارش شده از نمونه تک‌فلزی ZIF-67 یا همان Co-ZIF همخوانی دارد [۱۸]. نوارهای جذب از ۶۵۰ تا ۱۳۰۰ cm^{-1} مربوط به حالت‌های ارتعاشی حلقه ایمیدازولات هستند. قلّه‌ها در عدد موج حدود ۱۴۲۰ و ۱۵۷۷ cm^{-1} نیز می‌توانند ناشی از ارتعاش‌های کششی C=N و C-C باشند [۱۹، ۲۰]. همچنین چنان که دیده می‌شود، قله پیوند Co-N در عدد موج ۴۲۶ cm^{-1} قرار دارد [۲۰]، اما قلّه مربوط به پیوند Mg-N که در ۵۸۴ و ۱۶۵۴ cm^{-1} گزارش شده است [۱۶]، در طیف دیده نمی‌شود که به علت مقدار کم این عنصر در ساختار ماده است [۲۱] که چنان که در تحلیل نتایج EDX اشاره شد، مربوط به قابلیت متفاوت اتصال یون‌های فلزی به لیگاند آلی است.



شکل ۴ طیف‌های پراکندگی انرژی پرتوی ایکس (EDX) از نمونه‌های (الف) MgCo-ZIF(150) و (ب) NiCo-ZIF(150).



شکل ۵ طیف‌های FTIR نمونه‌های (الف) MgCo-ZIF(100) و (ب) MgCo-ZIF(50)، و نیز (پ) طیف متداول ترکیب ZIF-67 (Co-ZIF).

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]

از سویی با مقایسه دو طیف FTIR نمونه‌های MgCo-ZIF(50) و MgCo-ZIF(100)، دیده می‌شود که مقدار حلال، به جز وجود یک قلّه پهن در عدد موج ۳۴۳۵ cm^{-1} برای نمونه با متانول بیشتر، اثری بر پیوندهای اصلی نداشته است که به تخلخل نمونه [۲۲] و به ارتعاش کششی O-H حلال [۲۳] نسبت داده می‌شود. به بیانی، در نمونه با حلال بیشتر، مولکول‌های حلال از حفره‌های ذرات متخلخل تهیه شده با شستشو به طور کامل خارج نشده‌اند.

برداشت

در این پژوهش، نمونه‌های NiCo-ZIF و MgCo-ZIF با جایگزینی جزئی فلز نیکل و یا منیزیم با فلز کبالت در ساختار اصلی ZIF-67(Co-ZIF)، با روش حلال‌گرمایی و با مقادیر متفاوت حلال متانول تهیه شدند. اثر مقدار حلال بر ساختار، اندازه ذره و ریخت‌شناسی نمونه‌های تهیه شده بررسی گردید. نتایج پراش پرتوی ایکس نشان داد که افزایش حلال باعث تغییر مقدار بلورینگی ذرات می‌شود. علت این امر تغییر غلظت محیط واکنش و نیز تغییر سرعت رشد در مرحله هسته‌زایی است. همچنین، افزایش مقدار حلال باعث کاهش قابل توجه اندازه ذرات و رشد ذرات با ریخت‌شناسی کامل‌تر می‌شود. این تغییر به علت افزایش تعداد مکان‌های فعال برای هسته‌زایی است که احتمال تشکیل بلورهای کوچک به جای رشد بلورهای موجود را افزایش می‌دهد. افزون بر این، نتایج طیف سنجی‌های پراکندگی انرژی پرتوی ایکس و تبدیل فوریه فروسرخنشان داد که قابلیت متفاوت عناصر فلزی در اتصال به لیگاند آلی باعث تفاوت تغییر مقدار این عناصر در ترکیب می‌شود.

نتایج این پژوهش نشان می‌دهد که مقدار حلال از عوامل مهم در ساخت دو ترکیب NiCo-ZIF و MgCo-ZIF است و کنترل مقدار حلال می‌تواند به دستیابی به ذرات با اندازه و ریخت‌شناسی مطلوب کمک کند.

قدردانی

نگارندگان از دانشگاه فردوسی مشهد به خاطر حمایت مالی، پژوهانه طرح شماره ۳/۵۸۱۸۶، تقدیر و تشکر می‌نمایند.

مراجع

[1] Lee Y.R., Kim J., Ahn W.S., *"Synthesis of metal-organic frameworks: A mini review"*, Korean J. Chem. Eng. 30 (2013) 1667–1680. https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6.

[2] Dutta S., Liu Z., Han H.S., Indra A., Song T., *"Electrochemical Energy Conversion and Storage with Zeolitic Imidazolate Framework Derived Materials"*, A Perspective, ChemElectroChem. 5 (2018) 3571–3588. https://doi.org/10.1002/celc.201801144.

[3] Duan C., Yu Y., Hu H., *"Recent progress on synthesis of ZIF-67-based materials and their application to heterogeneous catalysis"*, Green Energy Environ. (2021). https://doi.org/10.1016/j.gee.2020.12.023.

[4] Jadhav H.S., Bandal H.A., Ramakrishna S., Kim H., *"Critical Review, Recent Updates on Zeolitic Imidazolate Framework-67 (ZIF-67) and Its Derivatives for Electrochemical Water Splitting"*, Adv. Mater. 34 (2022). https://doi.org/10.1002/adma.202107072.

[5] Zhang J., Zhang T., Yu D., Xiao K., Hong Y., *"Transition from ZIF-L-Co to ZIF-67: a new insight into the structural evolution of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) in aqueous systems"*, CrystEngComm. 17 (2015) 8212–8215. https://doi.org/10.1039/C5CE01531F.

[6] Qian J., Sun F., Qin L., *"Hydrothermal synthesis of zeolitic imidazolate framework-67 (ZIF-67) nanocrystals"*, Mater. Lett. 82 (2012) 220–223. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077.

[7] Hongwei C., Shengzhi Z., Kejian Y., Dechun L., *"Research progress on the preparation and nonlinear optical properties of zeolite imidazolate framework materials"*, China Laser. 48 (2021) 1203001. http://www.opticsjournal.net/Articles/OJ1c13cd1b08e8e218/FullText.

[8] Kuwamura N., Konno T., *"Heterometallic coordination polymers as heterogeneous electrocatalysts"*, Inorg. Chem. Front. 8 (2021) 2634–2649. https://doi.org/10.1039/d1qi00112d.

[9] Li L., Zhao J., Zhu Y., Pan X., Wang H., Xu J., *"Bimetallic Ni/Co-ZIF-67 derived $NiCo_2Se_4$/N-doped porous carbon nanocubes with excellent sodium storage performance"*, Electrochim. Acta. 353 (2020) 136532. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136532.

[10] Yang W., Shi X., Li Y., Pang H., *"Manganese-doped cobalt zeolitic imidazolate framework with highly enhanced performance for supercapacitor"*, J. Energy Storage. 26 (2019) 101018. https://doi.org/10.1016/j.est.2019.101018.

[11] Chen W., Jia Y., Yu X., Yue M., Wu H., Wang S., Liu J., Zhao Y., Zhang J., *"Facile synthesis of bimetallic zeolite imidazolate framework with enhanced lithium storage*

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]

in: M. Krishnappa (Ed.), IntechOpen, Rijeka, 2019: p. Ch. 3. https://doi.org/10.5772/intechopen.84691.

[19] Asadi F., Azizi S.N., Ghasemi S., *"A novel non-precious catalyst containing transition metal in nanoporous cobalt based metal-organic framework (ZIF-67)for electrooxidation of methanol*", J. Electroanal. Chem. 847 (2019). https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.063.

[20] Kwon H.T., Jeong H.-K., Lee A.S., An H.S., Lee J.S., *"Heteroepitaxially Grown Zeolitic Imidazolate Framework Membranes with Unprecedented Propylene/Propane Separation Performances*", J. Am. Chem. Soc. 137 (2015) 12304–12311. https://doi.org/10.1021/jacs.5b06730.

[21] Zulfa L.L., Ediati R., Hidayat A.R.P., Utomo W.P., Subagyo R., Kusumawati E.N., Kusumawati Y., Hartanto D., *"One-Pot Room Temperature Synthesis of Nizn-Zif for Degradation of Methylene Blue: Tuning Electronic Structure for Enhanced Photocatalytic Performance*", Available SSRN 4588344. (n.d.).

[22] Geng P., Cao S., Guo X., Ding J., Zhang S., Zheng M., Pang H., *"Polypyrrole coated hollow metal–organic framework composites for lithium–sulfur batteries*", J. Mater. Chem. A. 7 (2019) 19465–19470. https://doi.org/10.1039/C9TA05812E.

[23] Shahsavari M., Mortazavi M., Tajik S., Sheikhshoaie I., Beitollahi H., *"Synthesis and Characterization of GO/ZIF-67 Nanocomposite: Investigation of Catalytic Activity for the Determination of Epinine in the Presence of Dobutamine*", Micromachines. 13 (2022). https://doi.org/10.3390/mi13010088.

performance", Ionics (Kiel). 26 (2020) 2107–2115. https://doi.org/10.1007/s11581-019-03390-x.

[12] Lou X., Ning Y., Li C., Hu X., Shen M., Hu B., *"Bimetallic zeolite imidazolate framework for enhanced lithium storage boosted by the redox participation of nitrogen atoms*", Sci. China Mater. 61 (2018) 1040–1048. https://doi.org/10.1007/s40843-017-9200-5.

[13] Wang H., Bai Y., Jiang X.B., Zeng M., *"Bimetal-Organic Framework derived from ZIF-67 as anodes for high performance lithium-ion batteries*", Appl. Surf. Sci. 546 (2021) 149119. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.149119.

[14] Akhundzadeh Tezerjani A., Halladj R., Askari S., *"Different view of solvent effect on the synthesis methods of zeolitic imidazolate framework-8 to tuning the crystal structure and properties*", RSC Adv. 11 (2021) 19914–19923. https://doi.org/10.1039/d1ra02856a.

[15] Wu H., Qian X., Zhu H., Ma S., Zhu G., Long Y., *"Controlled synthesis of highly stable zeolitic imidazolate framework-67 dodecahedra and their use towards the templated formation of a hollow Co_3O_4 catalyst for CO oxidation",* RSC Adv. 6 (2016) 6915–6920. https://doi.org/10.1039/c5ra18557b.

[16] Li L., Zhao J., Ma F., He D., Liu P., Li W., Zhang K., Chen X., Song L., *"The Mg doping ZIF-8 loaded with Icariin and its antibacterial and osteogenic performances*", J. Mater. Sci. Mater. Med. 34 (2023) 50. https://doi.org/10.1007/s10856-023-06755-x.

[17] Chen L., Wang H. F., Li C., Xu Q., *"Bimetallic metal-organic frameworks and their derivatives",* Chem. Sci. 11 (2020) 5369–5403. https://doi.org/10.1039/d0sc01432j.

[18] Ediati R., Elfianuar P., Santoso E., Sulistiono D.O., Nadjib M., *"Synthesis of MCM-41/ZIF-67 Composite for Enhanced Adsorptive Removal of Methyl Orange in Aqueous Solution*",

[DOI: 10.61186/ijcm.32.4.821]